

Wide-cut synthetic isoparaffinic lubricating oils**Publication number:** JP2002538232T**Publication date:** 2002-11-12**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- International: C10G65/02; C10G2/00; C10G65/04; C10G67/02;
C10M105/04; C10N30/02; C10N30/08; C10N40/25;
C10N70/00; C10G2/00; C10G65/00; C10G67/00;
C10M105/00; (IPC1-7): C10G65/02; C10G2/00;
C10G67/02; C10M105/04; C10N30/02; C10N30/08;
C10N40/25; C10N70/00

- european: C10G65/04D

Application number: JP20000570264T 19990824

Priority number(s): US19980151967 19980911; WO1999US18948
19990824

Also published as:

WO0015736 (A3)
WO0015736 (A2)
EP1144551 (A3)
EP1144551 (A2)
US6332974 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP2002538232T

Abstract of corresponding document: **US6332974**

A wide-cut lubricant base stock is made by hydroisomerizing and then catalytically dewaxing a waxy Fischer-Tropsch synthesized hydrocarbon fraction feed and comprises the entire dewaxate having an initial boiling point in the 650-750 DEG F.+ range. Formulated lubricating oils made by admixing the base stock with a commercial automotive additive package meet all specifications, including low temperature properties, for multigrade internal combustion engine crankcase oils. The waxy feed has an initial boiling point in the 650-750 DEG F. range and continuously boils to an end point of at least 1050 DEG F.+.

Lower boiling hydrocarbons produced by the process are separated from the base stock by simple flash distillation. The base stock comprises the entire dewaxate having an initial boiling point in the 650-750 DEG F. range.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (i) Have the initial boiling point in the range of 650 to 750 degree F, and hydrogen isomerization of the nature hydrocarbon raw material of a Fischer-Tropsch synthesis wax of the quality of paraffin continuously boiled to at least 1050-degree F terminal point is carried out. The process which forms in this 650-750 degree-F range the hydrogen isomerized oil which has the initial boiling point, (ii) The process which forms the dewaxing oil containing the hydrocarbon which carries out the contact below of this hydrogen isomerized oil, reduces the pour point, has the initial boiling point in this 650-750 degree-F range, and is boiled below at this range, (iii) Isoparaffin lubricant base oil obtained as resemble the process which removes this low-boiling point hydrocarbon from this dewaxing oil, and forms this base oil.

[Claim 2] Said nature raw material of a wax is lubricant base oil according to claim 1 characterized by consisting of at least 95% of the weight of normal paraffin.

[Claim 3] The terminal point of said nature raw material of a wax is lubricant base oil according to claim 2 characterized by being 1050 degrees F or more.

[Claim 4] Said hydrogen isomerization is lubricant base oil including making this nature raw material of a wax react to the bottom of existence of the hydrogen isomerization catalyst which has both a catalyst metal component, an acid metallic-oxide component, a hydrogen isomerization function, and hydrogenation / dehydrogenation function with hydrogen according to claim 3.

[Claim 5] Said nature raw material of a wax is lubricant base oil according to claim 4 characterized by having the nitride of less than 1 wppm, the sulfur of less than 1 wppm, and oxygen of less than 1,000 wppms with the gestalt of an oxygenated compound.

[Claim 6] (i) Lubricant base oil according to claim 5 characterized by being the mixture more than a kind of the nature base oil of a hydrocarbon, and (ii) composition base oil.

[Claim 7] Said low-boiling point hydrocarbon is lubricant base oil according to claim 2 characterized by being removed from this dewaxing oil by flash distillation.

[Claim 8] It consists of wide cut isoparaffin base oil and mixture of at least a kind of lubricant additive. This base oil (i) Have the initial boiling point in the range of 650 to 750 degree F, and hydrogen isomerization of the nature hydrocarbon raw material of a Fischer-Tropsch synthesis wax of the quality of paraffin continuously boiled to at least 1050-degree F terminal point is carried out. The process which forms in this 650-750 degree-F range the hydrogen isomerized oil which has the initial boiling point, (ii) Carry out the contact below of this hydrogen isomerized oil, reduce the pour point, and it has the initial boiling point in this range. It is the combination lubricant moreover characterized by forming the dewaxing oil with which a terminal point consists of a base oil fraction which is the terminal point of this dewaxing oil, and obtaining "Resemble the process containing the hydrocarbon which boils dewaxing oil below at this range again, and the process which removes this (iii) low-boiling point matter from this dewaxing oil, and forms this base oil."

[Claim 9] It is the combination lubricant according to claim 8 characterized by for this nature raw material of a wax consisting of at least 95% of the weight of normal paraffin, and this base oil consisting of at least 98% of the weight of non-ring type isoparaffin.

[Claim 10] Combination lubricant according to claim 9 characterized by including at least two sorts of lubricant additives.

[Claim 11] (a) Combination lubricant according to claim 10 characterized by being chosen out of the group which consists of multi-grade internal combustion engine crankcase oil, (b) industrial oil, (c) turbine oil, and (d) hydraulic fluid.

[Claim 12] Said nature raw material of a wax is combination lubricant according to claim 11 characterized

by being compounded by the slurry Fischer-Tropsch process using the hydrocarbon composition catalyst which has a catalyst cobalt component.

[Claim 13] Said hydrocarbon composition reaction is combination lubricant according to claim 12 characterized by carrying out with the alpha of at least 0.9.

[Claim 14] Said low-boiling point hydrocarbon is combination lubricant according to claim 10 characterized by being removed from said dewaxing oil by flash distillation.

[Claim 15] Said nature raw material of a wax is combination lubricant according to claim 14 characterized by having T90-T10 temperature width of face of at least 350 degrees F.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

Field of background invention of an indication This invention relates to the wide cut composition lubricant base oil compounded from the nature hydrocarbon of a wax manufactured according to the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process.

These are manufactured in more detail about the compounded lubricating oil with which this invention has wide cut lubricant base oil and a hyperviscous characteristic (VI), the low pour point, and an extensive boiling range by carrying out hydrogen isomerization of the nature Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbon fraction of a wax, carrying out a contact delow subsequently, and manufacturing base oil.

[0002]

Background of invention Lubrication quality must be maintained covering wide range temperature, without the crankcase oil and the change gear oil of the engine for internal combustion engines solidifying or volatilizing like some industrial oils. The industrial world is moved in the direction of ***** grade (for example, SAE5W and 10W oil) from the reason of a fuel economy. However, an oil must fulfill volatile specification again. In addition, heavier base oil is still used for many applications including the industrial oil, although perfect compounded oil is manufactured from it. About the usual oil, reduced pressure fractional distillation of the delow raffinate is carried out at the fraction of a large number which have typically different viscosity and a typically different boiling range. The last lubricating oil is manufactured by adding the additive package containing the additive more than a kind (for example, a viscosity index improver, an antioxidant, detergent, a dispersant, an antifriction agent, pour point depressants, and these prototypes) to base oil. Although hypoviscosity base oil has the low-boiling point hydrocarbon of **** in high concentration, this tends to volatilize at an elevated temperature. On the contrary, heavy ends raise viscosity and also will have a bad influence on low-temperature properties, such as the pour point. Using the wide cut guided from the usual oil will bring about the base oil which fills no demands of volatility and the pour point. Synthetic base oil, such as the poly alpha olefin (PAO), is commercially available, and has a hyperviscous characteristic and the combination of the low pour point. However, these oils are very expensive, have the inclination to shrink a seal, and have ***** further. Although used the place two or more sorts of whose fractions are now in that case by the ability using the single wide cut fraction which has lubrication quality as base oil of a premium lubricating oil, the cost of manufacture, transportation, and an oil can be simplified.

[0003]

Outline of invention This invention relates to the lubricant formed from this base oil, concerning the wide cut lubricant base oil which has the low pour point and a high viscosity index (VI). This base oil is manufactured by carrying out hydrogen isomerization of this nature fraction of a wax, forming hydrogen isomerized oil, carrying out a contact delow subsequently, and reducing the pour point from the nature Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbon fraction of paraffin of the quality of a wax which has the initial boiling point in the range of 650 to 750 degree F (650-750 degree-F+), in that case. All of a delow [contact / hydrogen isomerization and] convert some of 650-750 degree-F+ hydrocarbons into a low-boiling point hydrocarbon. Although these light hydrocarbons, i.e., a low-boiling point hydrocarbon, are boiled at 650 - 750 or less degrees F (650-750 degree-F-), it is removed from the obtained 650-750 degree-F+ dewaxing oil (base oil is constituted). Wide cut base oil means all 650-750 degree-F+ dewaxing oil. 650-750 degree-F+ dewaxing oil is the point by which vacuum distillation is carried out to the fraction of a large number which have different viscosity and a different boiling range, and this has it. [contrastive with usual base oil] 650-750 degree-F+ means the hydrocarbon fraction compounded by the Fischer-Tropsch process having the

initial boiling point in the range of 650 to 750 degree F, and boiling at least 1050 degrees F continuously to more than it preferably. The hydrocarbon raw material of the Fischer-Tropsch synthesis which consists of this 650-750 degree-F+ matter will be quoted as "a nature raw material of a wax" below. The quality of a wax means that the hydrocarbon solidified on the normal-room-temperature conditions of temperature and a pressure is included. The nature raw material of a wax has the impurity of the aromatic series of ultralow volume, sulfur, and a nitride. The nature raw material of a wax has T90-T10 temperature width of face of at least 350 degrees F preferably again. Temperature width of face says the temperature gradient during the boiling point in 90% of the weight of the nature raw material of a wax, and 10 % of the weight (degree F). Wide cut base oil is isoparaffin (it consists of at least 95% of the weight of non-ring type isoparaffin) substantially, and has the viscosity index of at least 120, and the pour point -10 degrees C or less, and is still more useful as base oil of various lubricant including a lubricating oil (lube oil), grease, and these prototypes. A lube oil consists of mixture of base oil and a lubricant additive, and for example, multi-grade internal combustion engine engine crankcase oil, an automatic-transmission oil, industrial oils, and these prototypes are contained in a lube oil.

[0004]

Although a low-boiling point hydrocarbon is known as the light ends, it is removed from 650-750 degree-F+ dewaxing oil so that wide cut base oil may fill an volatile demand. These light ends will be removed by easy Flushing and wide cut base oil will be manufactured. In the process of this invention, it is meaningful to remove the light ends (650-750 degree-F-) using easy Flushing in that the need of using the vacuum distillation of the cost quantity generally used for the usual petroleum raffinate is lost. The property which was excellent in the base oil of this invention is relatively brought about purely and substantially as compared with the usual base oil guided from the oil or slack wax of a petroleum system with the combination of removal of the nature raw material of the Fischer-Tropsch wax of the quality of paraffin (nature raw material of a wax manufactured according to a slurry Fischer-Tropsch process under existence of the catalyst which has a cobalt catalyst component preferably), hydrogen isomerization, a contact delow, and the light ends from dewaxing oil.

[0005]

Although it faces carrying out this invention and hydrogen isomerization is preferably attained under existence of a dual function hydrogen isomerization catalyst a suitable hydrogen isomerization catalyst and by making the nature raw material of a wax react with hydrogen, a kind of catalyst metal component (hydrogenation / dehydrogenation function is given to catalyst) and acid metallic-oxide component (an acid hydrogen isomerization function is given to catalyst) are contained in a dual function hydrogen isomerization catalyst at least. Some nature raw materials of a wax (650-750 degree-F+) are converted into the low-boiling point matter (650-750 degree-F-) by hydrogen isomerization. Although this is useful as fuel oil, it is not useful as base oil matter. The delow of the hydrogen isomerized oil will be carried out without removing the low-boiling point matter beforehand, and carrying out a delow, or removing the low-boiling point matter beforehand. A delow makes hydrogen isomerized oil react with hydrogen, forms dewaxing oil in the bottom of existence of a delow catalyst, and is attained by subsequently removing the light ends from it.

[0006]

Detailed explanation It has the exact cutpoint between 650 degrees F which the nature raw material of a wax consists of all 650-750 degree-F+ fractions preferably formed of a hydrocarbon composition process, and is measured by the working member, and 750 degrees F, and the exact terminal point preferably exceeding 1050 degrees F determined by the catalyst and process variable which are used for composition. Probably, the nature raw material of a wax contains the low-boiling point matter (650-750 degree-F-) by request again. Although this low-boiling point matter is not useful as lubricant base oil, when being processed according to the process of this invention, it is useful as fuel oil. the nature raw material of a wax -- moreover, 90% ** -- typical -- 95% ** -- consisting of a nature hydrocarbon of paraffin of ** 98% of the weight preferably, the most is normal paraffin. And "the quality of paraffin" of the context is just going to mean this in this invention. It has the sulfur and the nitride (for example, less than 1 wppm) of ultralow volume, and has more preferably less than 2,000 wppms of less than 1,000 wppms of oxygen of less than 500 wppms with the gestalt of an oxygenated compound. Even if there is an aromatic series content, it will be less than 0.1 % of the weight further more preferably less than 0.3 more preferably less than 0.5. The nature raw material of a wax had such a property, and although it was effective in the process of this invention, the slurry Fischer-Tropsch process using the catalyst which has a catalyst cobalt component was used for it, and it was manufactured. In case this invention is carried out, it is desirable to be used for a slurry Fischer-Tropsch

hydrocarbon composition process compounding the nature raw material of a wax. It is the process which brings about the high alpha for manufacturing much desirable amount paraffin of macromolecules more using the Fischer-Tropsch catalyst which contains a catalyst cobalt component especially.

[0007]

Although it is at least 350 degrees F preferably, more preferably, at least 400 degrees F, the temperature (T90-T10) width of face of the nature raw material of a wax is at least 450 degrees F further more preferably, and the range of it is 350 degrees F - 700 degrees F or more. Although obtained from the slurry Fischer-Tropsch process using the catalyst which consists of a constituent of a catalyst cobalt component and a titania, the nature raw material of a wax was manufactured so that the paraffin nature of above-mentioned extent, purity, and a boiling range might be satisfied. Moreover, the nature raw material of a wax had temperature width of face of T10 and T90 of 490 degrees F and 600 degrees F, and it had 1050 degree-F+ matter of 10-% of the weight **, and 1050 degree-F+ matter of 15-% of the weight **, and terminal points were 500 degrees F - 1245 degrees F and 350 degrees F - 1220 degrees F from the initial boiling point further, respectively. All covered all the boiling ranges and these samples boiled them continuously. The low-boiling point of 350 degrees F was obtained by adding some of hydrocarbon overhead steams condensed from the reactor to the hydrocarbon filtrate removed from a reactor. These nature raw materials of a wax were suitable to use each in the process of this invention in that the matter which has the initial boiling point of the range whose they are 650-750 degrees F, and has the T90-T10 temperature width of face which boils continuously to a terminal point 1050 degrees F or more, and exceeds 350 more degrees F is included.

[0008]

Also in any of the nature raw material of a wax, and the lubricant base oil manufactured from the nature raw material of a wax according to the process of this invention, there are few contents of a hetero atom, an oxygenated compound, a naphthene, and an aromatic compound than the lubricant base oil guided from the oil and slack wax of a petroleum system. Unlike the base oil (cyclic hydrocarbon, such as a naphthene and aromatic series, is included in most amount (for example, at least 10 % of the weight)) guided from the oil and slack wax of a petroleum system, at least 95% of the weight of non-ring type isoparaffin is contained in the base oil manufactured according to the process of this invention with the remaining normal paraffin. The base oil of this invention differs from PAO base oil in that the non-ring type isoparaffin of aliphatic series mainly contains branching of the carbon atom which exceeds five pieces, including methyl branching hardly (for example, less than 1 % of the weight). Therefore, the base oil presentation of this invention is different from the oil of the usual petroleum system, slack wax, or the thing guided from PAO. The base oil of this invention consists of the quality of paraffin of full saturation, and a hydrocarbon of a non-ring type substantially ($\geq 99\%$ weight %). Sulfur, nitrogen, and a metal exist in the amount of less than 1 wppm, and are not detected by an X-ray or Antek nitrogen trial. They will not be checked in base oil by the analytical method known now, since concentration is very low, although the ring structure of very little saturation and partial saturation probably exists. although the base oil of this invention is the mixture of a hydrocarbon with various molecular weight, the content of the residual normal paraffin which remains after hydrogen isomerization and a delow is less than 1 % of the weight more preferably less than 5% of the weight, and at least 50% of an oil child contains at least one branching (the -- one half at least is methyl branching) -- I will come out. the remaining branching -- at least -- one half -- more -- desirable -- at least 75% -- an ethyl group -- it is -- moreover, the total of branching -- it has three or more carbon atoms less than 15% preferably less than 25%. The total of a branching carbon atom is 15% or less (for example, 10 - 15%) more preferably less than 20% less than 25% typically to the total carbon atom which constitutes a hydrocarbon molecule. A PAO oil is the resultant of 1-decene, and becomes an alpha olefin and a type target from the mixture of a molecule. however, the molecule (it has linear structure rather than it consists of a comparatively long frame chain which has short branching) of the base oil of this invention -- when it contrasts, description of the traditional textbook of PAO base oil is especially a star type molecule, and is a tridecane (explained as three Deccan molecules typically combined with the core). The PAO molecule has branching long few again compared with the hydrocarbon molecule which composes the base oil of this invention. Therefore, at least 95% of the weight of non-ring type isoparaffin (it has the comparatively linear molecular structure) is contained in the molecule which composes the base oil of this invention, under one half of branching has two or more carbon atoms, and less than 25% of a total carbon atomic number exists in branching. The base oil of this invention, and the lubricating oil based on these base oil In a working member since it excels [unlike the lubricant formed from other base oil] in almost all cases Other base oil at least 40% of the weight preferably at least 20% of the weight by [of the base oil of this invention] being more preferably

mixed with at least 60 % of the weight Probably, what the property which was excellent in many of almost all cases will still be brought about for will be clear though it is fewer than the case where the base oil of this invention is only used even if. These base oil added will be chosen from the group which consists of the nature base oil of (i) hydrocarbon, (ii) composition base oil, and these mixed oils. The quality of a hydrocarbon is guided from the slack wax of usual mineral oil, shale oil, tar, coal liquid, and mineral oil induction, and it is mainly concerned with it, it means hydrocarbon type base oil, and, on the other hand, PAO, a polyester type, and other synthetic oil will be contained in synthetic base oil.

[0009]

Like [this contractor] known, lubricant base oil is an oil with the lubrication quality boiled in the general lubricating oil range, and although various lubricant, such as a lubricating oil and grease, is prepared, it is useful. A lubricating oil, i.e., a lube oil, is prepared by base oil by combining at least a kind of additive of an effective dose, or the additive package which contains the additive more than a kind more typically. In that case, an additive is a kind, even if there is little following. That is, they are detergent, a dispersant, an antioxidant, an antifriction agent, a pour point depressant, a viscosity index improver, a friction regulator, a demulsifier, a defoaming agent, corrosion inhibitor, and a seal swelling inhibitor. Among these, detergent, a dispersant, an antioxidant, antiwear additives, and a viscosity index improver are contained in an additive common to almost all compounded lubricating oil, and other additives of arbitration are contained in it according to the application made into the purpose of an oil. or [whether it is mixed with the effective dose of the additive package containing the additives more than a kind, or these additives more than a kind with base oil, or that it is added] -- or it is mixed and the specification more than a kind is satisfied. For example, as known well, it is the specification about an internal combustion engine engine crank case, an automatic transmission, a turbine or the lube oil for jet, hydraulic fluid, an industrial oil, etc. Although these additive packages are sold by various manufacturers, an additive package is added by the mixed oil of base oil or base oil, and the full combination lube oil for satisfying engine-performance specification required for the application made into different application or the different purpose is manufactured. Moreover, it is typically made the trade secret by the manufacturer what for the various additives which exist in an additive package to be correctly. However, the chemical property of various additives is well-known. For example, PIBSA (polyisobutylene succinic anhydride) and PIBSA-Pulse Amplitude Modulation (polyisobutylene succinic-anhydride amine) which alkali-metal sulfonate and phenate are the detergent known well, and hoe oxidization was carried out or are not boric-acid-ized are known well, and are used as a dispersant. An acrylic polymer and a copolymer are contained in a viscosity index improver and a pour point depressant. For example, they are an olefin copolymer, the copolymer of vinyl acetate and ethylene, the copolymer of fumaric-acid dialkyl and vinyl acetate, and other well-known things at polymethacrylate, poly alkyl methacrylate, and this appearance. The antifriction agent used most widely is an ash-free type containing metal dialkyl dithiophosphate, a metal carbamate and a dithio carbamate, ethoxy amine dialkyl dithiophosphate, and dithio benzoate, such as ZDDP whose metal is zinc. Glycol ester and an ether amine are contained in a friction regulator. Benzotriazol is corrosion inhibitor used widely and, on the other hand, silicone is the defoaming agent known well. A hindered phenol and hindered aromatic amines, such as 2 and 6-di-tertiary-butyl-4-n-butylphenol and a diphenylamine, are contained in an anti-oxidant, and copper compounds, such as copper oleate and copper-PIBSA, are known well. Although this explains the various additives used for a lube oil, it means an unlimited list. That the engine performance of the lube oil of this invention usually differs from it of an oil and a PAO oil on the same level of the same additive has proved that the chemistry of the base oil of this invention differs from it of the base oil by the conventional technique.

[0010]

The invert ratio to the matter (low-boiling point matter, 650-750 degree-F-) boiled below at this range of a 650-750 degree-F+ fraction through hydrogen isomerization of the nature raw material of a wax is about 30 - 60% of range more preferably 30 to 70% about 20 to 80% of the weight on the basis of the one soot roux pass of the raw material passing through a reaction zone. the nature raw material of a wax -- typical -- before hydrogen isomerization -- the 650-750 degree-F-matter -- containing -- and a part of this low-boiling point matter [at least] -- furthermore, it is converted into a low-boiling point component -- I will come out. Hydrogenation also of what kind of olefin and oxygenated compound which exist in a raw material is carried out between hydrogen isomerization. The temperature and the pressure in a hydrogen isomerization machine are the range of 300-900 degrees F (149-482 degrees C) and 300 - 2500psig typically, respectively, and desirable range is 550-750 degrees F (288-400 degrees C) and 300 - 1200psig. Hydrogen processing speed is the range of 500 - 5000 SCF/B, and the desirable range is 2000 - 4000 SCF/B. a hydrogen

isomerization catalyst -- the metal of the 8th group catalyst component more than a kind -- a non-precious metal catalyst component and an acid metallic-oxide component (both hydrogenation / dehydrogenation function, and an acid hydrocracking function are given to a catalyst, and hydrogen isomerization of the hydrocarbon is carried out) are contained preferably. a catalyst -- the [moreover, / more than a kind] -- the [more than a VIB group metallic-oxide co-catalyst and a kind] -- it has IB group metal component as a hydrocracking inhibitor -- I will come out. Cobalt and molybdenum are contained in a metal [activity / in catalyst] in a desirable operation gestalt. In the more desirable operation gestalt, probably a copper component is contained in a catalyst and hydrocracking will be reduced. an acidic-oxide component, i.e., support, -- the [alumina, silica-alumina, and silica-alumina-phosphate a titania, a zirconia vanadia, and / other] -- II, IV, V, or VI group oxide is contained like various molecular sieves, such as X, Y, and a beta sheave, -- I will come out. It is desirable a silica alumina and that an amorphous silica-alumina is contained especially in an acid metallic-oxide component, and the silica concentration in bulk support (as opposed to a surface silica) is less than 35 % of the weight preferably less than about 50% of the weight in that case. The amorphous silica-alumina which is the range whose silica content is 10 - 30 % of the weight is especially contained in a desirable acidic-oxide component. Additional components, such as a silica, clay, and other matter, will be used as a binder again. the surface area of a catalyst -- about 180-400m²/g -- it is the range of 230-350m²/g preferably, and pore volume, bulk density, and side-face crushing strength are 0.3 - 1.0 mL/g (preferably 0.35 - 0.75 mL/g), 0.5 - 1.0 g/mL, and the range of 0.8-3.5kg/mm, respectively. A copper component is especially contained in a desirable hydrogen isomerization catalyst at cobalt, molybdenum, and arbitration with the amorphous silica-alumina component containing about 20 - 30% of the weight of a silica. The method of preparation of these catalysts is known well, and is shown in reference. Although it is illustration, about use of the example of the unlimited method of preparation, and this type of catalyst, it will be found out by U.S. Pat. No. 5,370,788 and 5,378,348, for example. A hydrogen isomerization catalyst is [as opposed to / deactivation] most preferably tolerant to change of the selectivity of isoparaffin formation. Even in sulfur, a nitride, and the level [in / again / by existence of an oxygenated compound / the nature raw material of a wax] of these matter, the selectivity of many, otherwise an effective hydrogen isomerization catalyst changed, and what the catalyst will deactivate again very quickly was found out further. The platinum used as halogenation aluminas, such as alumina etc. fluoride, at the time of ** or other noble metals are contained in one of such the examples, and a fluorine is stripped off by existence of the oxygenated compound in the nature raw material of a wax from a halogenation alumina in that case. In case this invention is carried out, the constituent of both the catalyst component of cobalt and molybdenum and an amorphous alumina-silica component is especially contained in a desirable hydrogen isomerization catalyst, but before a molybdenum component is added most preferably, on an amorphous silica-alumina, it deposits and a cobalt component is calcinated. A silica content is 20 - 30% of the weight of the range preferably ten to 30% of the weight to this support component in the implication with which this catalyst supported 10 - 20% of the weight of MoO₃, and 2 - 5% of the weight of CoO on the amorphous alumina-silica support component, and that case. It was found out that this catalyst has the good resistance over deactivation by the oxygenated compound, the sulfur, and the nitride which are found out in good selectivity holding power and the nature raw material of a wax manufactured by Fischer-Tropsch. The preparation of this catalyst is indicated by U.S. Pat. No. 5,756,420 and 5,750,819, and those contents of an indication are quoted and are included in this specification. this catalyst -- the [moreover, / which reduces hydrocracking] -- it is much more still more desirable that IB group metal component is included. The delow of all the hydrogen isomerized oil formed of hydrogen isomerization of the nature raw material of a wax is carried out, or the 650-750 degree-F-component of a low-boiling point will be removed by rough flushing or fractional distillation in advance of a delow, and the delow only of the 650-750 degree-F+ component will be carried out. A working member opts for this selection. A low-boiling point component will be used as fuel oil. Although it means saving a facility and energy expenditure notably, it is impossible to use rough flushing and not to distill fractionally the obtained dewaxing oil base oil into many fractions, if it uses the usual petroleum induction raffinate.

[0011]

In operation of this invention, although not limited to use of any specific delow catalysts, it will carry out using the delow catalyst for which the pour point of hydrogen isomerized oil will be reduced, and the thing which hangs down lube-oil base oil from hydrogen isomerized oil also with high yield appropriate preferably. Although the molecular sieve of sharp selectivity is contained in these, when this is combined with a kind of catalyst metal component at least, it is proved that it is effective in carrying out the delow of the oil fraction and slack wax of a petroleum system. For example, they are a ferrierite, mordenite, ZSM-5,

ZMS-11, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-22 (known also as theta one or TON), and SHIRIKO alumino phosphate (known as SAPO (5,135,638)). A catalyst is used for a delow to the fixed bed, the fluid bed, or the slurry floor, and it will be attained. typical delow conditions -- the temperature of the range of about 400-600 degrees F, the pressure of 500 - 900psig, and a flow through reactor -- receiving -- H2 processing speed of 1500 - 3500 SCF/B, and 0.1-10 -- LHSV of 0.2-2.0 is contained preferably. a delow -- typical -- 650-750 degree-F+ hydrogen isomerized oil -- 40 or less % of the weight, it is carried out so that 30 or less % of the weight may be preferably converted into the low-boiling point matter. The delow catalyst which consists of a catalyst platinum component and a mordenite component (Pt/H-mordenite) of a hydrogen gestalt is desirable.

[0012]

It was found out that it is not necessarily the same as that of cracking which manufactures C3-C4 gas and light naphtha when carrying out the delow of the hydrogen isomerized oil of the quality of paraffin to the high grade and altitude which were manufactured by this invention. For example, when carrying out the delow of the light lube-oil distillate raw material (600 to 700 degree F) using the 0.5-% of the weight platinum supported to H-mordenite and reducing the pour point at -10 degrees F, it is indicated by U.S. Pat. No. 3,539,498 that the yield of a product was only 68 capacity %. When the delow of the denitrification raffinate which boils at 740-950 degrees F is carried out to U.S. Pat. No. 4,057,488 using the platinum supported to H-mordenite, the yield of 65.5 capacity % is indicated. Having the pour point where the obtained wide cut base oil is low beyond anticipation, and a high viscosity index was found out without discovering such high invert ratio level and low yield by not expecting to a surprising thing again, but making it it, and carrying out the delow of the nature raw material of a hydrogen isomerization Fischer-Tropsch wax boiled in the lube-oil range using Pt/H-mordenite. Base oil consists of mixture of at least 99% of the weight of paraffin, and isoparaffin, and it boils continuously in the boiling range (at least 1050-degree F terminal point is covered from the initial boiling point of the range of 650-750 degrees F), and at least 95 % of the weight is non-ring type paraffin further. At least 700 degrees F of initial boiling points are at least 750 degrees F further more preferably preferably, and it boils at 1050 degrees F or more at least 5% of the weight. the viscosity index of base oil -- at least 120 -- desirable -- at least 130 -- it is at least 140 more preferably. -10 degrees C or less of pour points of base oil are less than -15 degrees C preferably.

[0013]

When a drawing is referred to, the synthesis gas which the slurry hydrocarbon composition reactor 10 is shown as what consists of a cylindrical vessel accompanied by a gas line 12, lets a gas line 12 pass in that case, and consists of mixture of H2 and CO is introduced into the plenum space 14 of a container pars basilaris ossis occipitalis, and is poured in upward into a slurry (not shown) through the gas injection means subsequently illustrated simple by the broken line 16. Here, a slurry consists of the air bubbles of synthesis gas and the solid particulate of the Fischer-Tropsch catalyst which are carried out on Nagare in a hydrocarbon slurry liquid, and a hydrocarbon slurry liquid consists of a synthetic hydrocarbon which is a liquid by the temperature and the pressure of a reactor. If there is no suitable gas injection means as if, it will become gas and a liquid, level tray, i.e., plate, of non-****, and a tray continues throughout a tray, and it is arranged horizontally, and the gas injector of a large number which penetrate a tray and are extended is included. Especially H2 and CO in a slurry mainly form the nature hydrocarbon of paraffin, when a catalyst contains a catalyst cobalt component in response to the bottom of existence of a granular catalyst. The most is a liquid in a reaction condition in that case. Although a filter means by which it was immersed in the slurry is only shown by the box 18, the hydrocarbon liquid in a reactor is separated from a catalyst particle, and it lets a hydrocarbon liquid pass out of a reactor through Rhine 20. The unreacted synthesis gas and the gas product of a hydrocarbon composition reaction are used as the crowning 22 of a slurry on Nagare, and come out of the crowning of a slurry, and the gas gathering space 24 of the slurry upper part lets them pass, and, subsequently they are removed from there through Rhine 26 as a tail gas. Subsequently, a tail gas passes along the first heat exchanger 28, and the hot separator container 32 (it is a mere knockout drum) lets next the mixture of the gas and the liquid with which the hot gas from a hydrocarbon composition reactor was cooled there, and some of water of a hydrocarbon composition reaction and steams (for example, -500-700 degree F boiling range) of heavy hydrocarbon were condensed and cooled by the liquid pass through Rhine 30. The condensed hydrocarbon liquid is removed through Rhine 34, and the hydrogen isomerization machine 36 lets it pass with the hydrocarbon liquid removed from a hydrocarbon composition reactor through Rhine 20. The hydrocarbon liquid removed from a hydrocarbon composition reactor through Rhine 20 consists of a nature hydrocarbon of paraffin which most boils at 650-750 degree-F+. The gas by which water was removed from the separator (not shown), and water and hydrocarbons decreased in number It is

removed through Rhine 38, and subsequently to the second heat exchanger 40 let it pass, and it is cooled further (for example, 50-150 degrees F). The steam of further much water and the C5+ (for example, C5+-boiling range to about 500 degrees F) hydrocarbon of twist **** is condensed as a liquid, and the cold separator 44 lets the mixture of gas and a liquid pass through Rhine 42, and gas is removed from the liquid layer of water and a hydrocarbon. Gas is removed from a separator through Rhine 64, and a hydrocarbon liquid is removed from a separator through Rhine 46. In the hydrogen isomerization machine 36, hydrogen isomerization of the paraffin is carried out as hydrogen isomerized oil at a branched paraffin, i.e., isoparaffin, in response to the bottom of existence of the hydrogen from which a reactor lets the mixture of the hydrocarbon liquid boiled at heavy 700 degree-F+ removed from the hydrocarbon composition reactor and the thing collected from the hot separator pass through Rhine 37, and a hydrogen isomerization catalyst. Hydrogen isomerized oil is removed from a reactor 36, and fractional distillation equipment 50 lets it pass through Rhine 48, and a light hydrocarbon is separated from a 650-750 degree-F+ fraction through Rhine 51 and 53 there, respectively as naphtha and a diesel fraction. Rhine 48 lets the light hydrocarbon liquid collected from the cold separator 44 pass through Rhine 46, and it is mixed with the hydrogen isomerized oil which goes into fractional distillation equipment there. 650-750 degree-F+ hydrogen isomerized oil should pass Rhine 32 -- be removed from fractional distillation equipment and pass Rhine 56 -- contact delow equipment 54 should let it pass, and pass Rhine 55 there -- in response to the bottom of the hydrogen included in a reactor, and existence of a delow catalyst, the pour point of hydrogen isomerized oil falls further, and base oil is manufactured. A delow catalyst is platinum preferably supported to mordenite. By the contact delow, some 650-750 degree-F+ matter (for example, -20 capacity %) It is almost decomposed into gas and a naphtha hydrocarbon fraction, and the pour point of the remaining 650-750 degree-F+ base oil falls. Moreover, the mixture of gas and liquid 650-750 degree-F+ base oil Come out of contact delow equipment through Rhine 56, and a separator 58 lets it pass. Then, the hydrocarbon boiled below at the desired initial boiling point (at least 650 degrees F, preferably at least 700 degrees F, more preferably at least 750 degrees F) is removed in easy Flushing, and is removed with the gas product of a delow. A separator is an easy drum separator, and a gas product and a light hydrocarbon are separated from base oil there, and it is removed through Rhine 62. The obtained wide cut base oil is removed from a separator through Rhine 60.

[0014]

In the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process, it is formed by contacting the synthesis gas which a liquid and a gas hydrocarbon product become from the mixture of H₂ and CO for the Fischer-Tropsch catalyst. as for H₂ and CO, in response to the case where a catalyst metal consists of Co, Ru, or such mixture, a hydrocarbon is formed especially preferably under a shift or the condition of not shifting, under the conditions (a water gas shift reaction -- most -- or it does not happen at all) of not shifting, in that case. a catalyst suitable Fischer-Tropsch reaction type -- the [for example, / more than a kind] -- VIII group catalyst metals (Fe, nickel, Co, Ru, Re, etc.) are contained. In 1 operation gestalt, Co of a catalyst-effective dose and more than a kind of Re, Ru, Fe, nickel, Th, Zr, Hf, U, Mg, and La are made into the suitable inorganic support matter and the thing which consists of a fireproof metallic oxide more than a kind preferably at the time of **, and it is included in a catalyst. A titania is contained especially in the desirable support of Co content catalyst when a slurry HCS process is adopted (the amount of giant molecules mainly concerns and the liquid hydrocarbon product of the quality of paraffin is considered as a request). A useful catalyst and its adjustment approach are learned well, and the example which is not limited although it is evincive will be found out by U.S. Pat. No. 4,568,663, 4,663,305, 4,542,122, 4,621,072, and 5,545,674. The hydrocarbon composition process of the fixed bed, the fluid bed, and a slurry method is known well, and is indicated by reference again. In all these processes, synthesis gas reacts by the reaction condition effective in forming a hydrocarbon in the bottom of existence of a hydrocarbon composition catalyst suitable Fischer-TOROPUSHU type. Some of these hydrocarbons are liquids, and some are solid-states (for example, wax), and some are gas on the normal-room-temperature conditions (25 degrees C and one atmospheric pressure) of temperature and a pressure, when the catalyst which has a catalyst cobalt component especially is used. When using a cobalt catalyst, since a slurry Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process can manufacture the nature hydrocarbon of paraffin of the amount of macromolecules comparatively, in many cases, it is desirable. In a slurry hydrocarbon composition process, although it is a desirable process when carrying out this invention, bubbling of the synthesis gas which consists of mixture of H₂ and CO is carried out to the upper part by making the inside of the slurry of a reactor into the third phase. In that case, in a slurry liquid (it consists of a hydrocarbon product of the synthetic reaction which is a liquid in a reaction condition), distributed suspension is carried out and the granular Fischer-TOROPUSHU type hydrocarbon

composition catalyst is included in a slurry. the mole ratio of a hydrogen pair carbon monoxide covers about 0.5 to 4 large area -- although I will come out -- more -- typical -- about 0.7-2.75 -- it is about 0.7 to 2.5 within the limits preferably. Although the stoichiometric mole ratio of Fischer-Tropsch syntheses is 2.0, when carrying out this invention, it will be raised so that the amount of the hydrogen considered as a request may be obtained from synthesis gas, and things other than a hydrocarbon composition reaction will be brought about. In a slurry process, the mole ratio of H two-pair CO is about 2.1/1 typically. The conditions of a slurry hydrocarbon composition process will be changed a little by the product considered as a catalyst and a request. In the slurry process using the catalyst which consists of a cobalt component at the time of ** On typical conditions effective in most forming C5+ paraffin (for example, C5+-C200) and the hydrocarbon which consists of C10+ paraffin preferably Temperature, a pressure, and gas space velocity, respectively For example, about 320-600 degrees F, It is included that it is in the range of 80-600psi and 100 - 40,000 V/hr/V (expressed per unit volume of a catalyst as a normal volume product (60 degrees F, one atmospheric pressure) of the gaseous mixture of CO and H2 per unit time amount). In a slurry process, it is a liquid in a reaction condition, and most (for example, > 50 % of the weight, typically 60 % of the weight or more) hydrocarbons removed from a reactor (the hot separator is used for a filtration means and arbitration, and C10+ is collected from HCS gas) consist of a hydrocarbon which is 650 to 750 degree F and is boiled. The fractional distillation configuration (each fraction **10 % of the weight) of the hydrocarbon compounded with the slurry hydrocarbon composition reactor is shown in the following table using the catalyst which consists of the cobalt and the rhenium which were supported to titania support.

[0015]

[Table 1]

沸点範囲、° F	留分、重量%
I B P - 3 2 0	1 3
3 2 0 - 3 5 0	2 3
5 0 0 - 7 0 0	1 9
7 0 0 - 1 0 5 0	3 4
1 0 5 0 +	1 1
合計	1 0 0

[0016]

This invention quotes the following example and will be understood further. In all these examples, the T90-T10 temperature width of face of the nature raw material of a wax was a thing exceeding 350 degrees F.

[0017]

[Example]

Example 1 The mixture of H2 and CO which have 2.11 to 2.16H2-pair CO ratio was made to react to the bottom of existence of the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition catalyst in a slurry reactor, and the hydrocarbon was formed. The cobalt and the rhenium which were supported to the titania were contained in the catalyst. The reaction was performed by 425 degrees F and 290psig(s) in the 12-17.5cm [/second] line raw material rate. The dynamical alpha of a synthetic hydrocarbon exceeds 0.9 and flash plate fractional distillation of the hydrocarbon was carried out at three fractions (C5 - about 500 degrees F, 500 to 700 degree F, nature raw material of 700 degree-F+ wax). When a drawing is quoted for the further explanation, a C5-500 degree-F fraction is equivalent to the cold separator liquid discharged through Rhine 46. 500 to 700 degree F is equivalent to the hot separator liquid discharged through Rhine 34, and the nature raw material of 700 degree-F+ wax is equivalent to the nature filtrate of a hot wax discharged from a reactor through Rhine 20.

[0018]

Example 2 Loose hydrogen isomerization was carried out by making the nature raw material fraction of 700 degree-F+ wax react to the bottom of existence of the dual function catalyst of the fixed bed with hydrogen. The dual function catalyst consisted of the cobalt (CoO, 3.2 % of the weight) and molybdenum (3 or 15.2 % of the weight of MoO(s)) which supported the silica to the silica-alumina KOGURU acidity support included 15.5% of the weight. The catalyst had the surface area of 266m2/g, and the pore volume (P. V.H2O) of 0.64 mL/g. The temperature of 713 degrees F, the hydrogen pressure of 725psig, the hydrogen processing speed of 2500 SCF/B, LHSV of 1.1 v/v/hr, and 50% of the weight of 700 degrees-F + invert ratio

of targets were contained in the reaction condition. 700 degree-F+ invert ratio is defined as follows.

700 degree-F+ invert ratio = $[1 - (\text{weight \%700-degree-F+ fraction in product}) / (\text{weight \%700degree-F+ in raw material})] \times 100$ [0019]

The obtained hydrogen isomerized oil was distilled fractionally into the light fuel oil fraction and 700 degrees-F + fraction of natures of a wax, and the description was shown in the following table 2.

[0020]

[Table 2]

700°F + 留分

°API比重 GCDによる沸点分布、重量%	40.3 °F
I B P / 5	667 / 713
10 / 20	728 / 755
30 / 40	781 / 809
50 / 60	842 / 880
70 / 80	926 / 984
90 / F B P	1070 / 1281

[0021]

Example 3 In this example, the contact delow of the pour point of 700 degree-F+ hydrogen isomerized oil of the quality of a wax manufactured in the example 2 was carried out by making it react to the bottom of existence of the delow catalyst which consists of 0.5-% of the weight platinum supported to H-mordenite with hydrogen by the temperature of 550 degrees F, hydrogen pressure 725psig, hydrogen processing speed 2500 SCF/B, and LHSV1.1 v/v/hr. The delow was carried out with the 20 capacity % invert ratio of 700 degree-F+ hydrogen isomerized oil raw material, and the obtained base oil had the boiling range of about 750 degrees F - 1050 degree-F **, and the +3-degree F pour point. However, the good thing was shown by other low temperature tests about the lubricating oil to which low-temperature-performance ability was blended from the base oil of this invention. For example, they are cold cranking simulator (CCS) viscosity (typically used for evaluation of passenger-car motor oil), and the Brookfield viscosity (used for evaluation of an automatic-transmission oil). The comparison about the perfect compounded lubricating oil blended with Table 3 so that it might become the lubricating oil of 5cSt viscosity substantially was shown. All used the wide cut base oil of (a) this invention, (b) PAO composition base oil, and (c) usual petroleum induction base oil as base oil, including the base oil of the same additive package and tales doses. An additive package is an API quality demand (SH/CD) and ILSAC about usual base oil again. It was an exclusive package for the usual multi-grade automobile prescribed so that GFI license might be filled, and the crank-case lubricating oil of a diesel power plant. As shown in the data of Table 3, the low-temperature property of the lubricating oil blended using the base oil of this invention is superior to that of the usual lubricating oil in spite of existence of the very large boiling range in the wide cut lubricating oil base oil of this invention and heavy high-boiling point paraffin. Furthermore, the oil blended from the base oil of this invention showed the volatility which shows a viscosity index higher than any of other two oils, and is usually equal compared with an oil.

[0022]

[Table 3]

	石油系油	合成油 (P A O)	ワイドカット油
基油性状			
動粘度 (40℃)、c S t	5.08	5.77	5.23
動粘度 (100℃)、c S t	24.49	30.13	24.89
粘度指数	106	137	148
SUS粘度	147	155	128
流動点、℃	-15	<-54	-14
NOACK揮発性、重量%	15.4	7	14.3
配合乗用車用モーター油の性状			
ブルックフィールド粘度(-40℃)、 c P	固体	15570	17610
配合乗用車用モーター油の性状			
CCS粘度 (-20℃)	3200	790	1260
CCS粘度 (-25℃)	4400	2100	2400

[0023]

The boiling range (it has the SUS viscosity 128) of the wide cut base oil of this invention is compared with usual lube-oil base oil of 130 Ns (SUS viscosity 130), i.e., 130 neutrals, in the following table 4 [the usual lube-oil fraction guided from petroleum / further]. As shown in Table 4, the 130-N usual boiling range is more substantially [than the wide cut lube-oil base oil of this invention] narrow. Furthermore, the fraction which boils exceeding 1050 degrees F is contained in wide cut base oil about 10% of the weight, and, on the other hand, it is not contained in usual 130Ns at all.

[0024]

[Table 4]

G C D分留

重量%留分	沸点、°F	
	130N油	ワイドカット油
I B P		700
5	685	750
50	790	820
95	882	1050
F B P		

[0025]

In case this invention is carried out, without deviating from the above-mentioned range and the pneuma of this invention, probably other various operation gestalten and modification gestalten will be obvious to this contractor, and are easily understood [that it could carry out and] by this contractor again. Therefore, the claim attached to this specification is not limited to the exact contents mentioned above, and it is rather considered including all the descriptions and operation gestalten which are treated by this contractor of the field to which this invention relates as those equivalents that these claims are what includes all the descriptions of freshness that the patent which belongs to this invention can be received.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is the easy flow schematic diagram of the process of this invention.

[Translation done.]

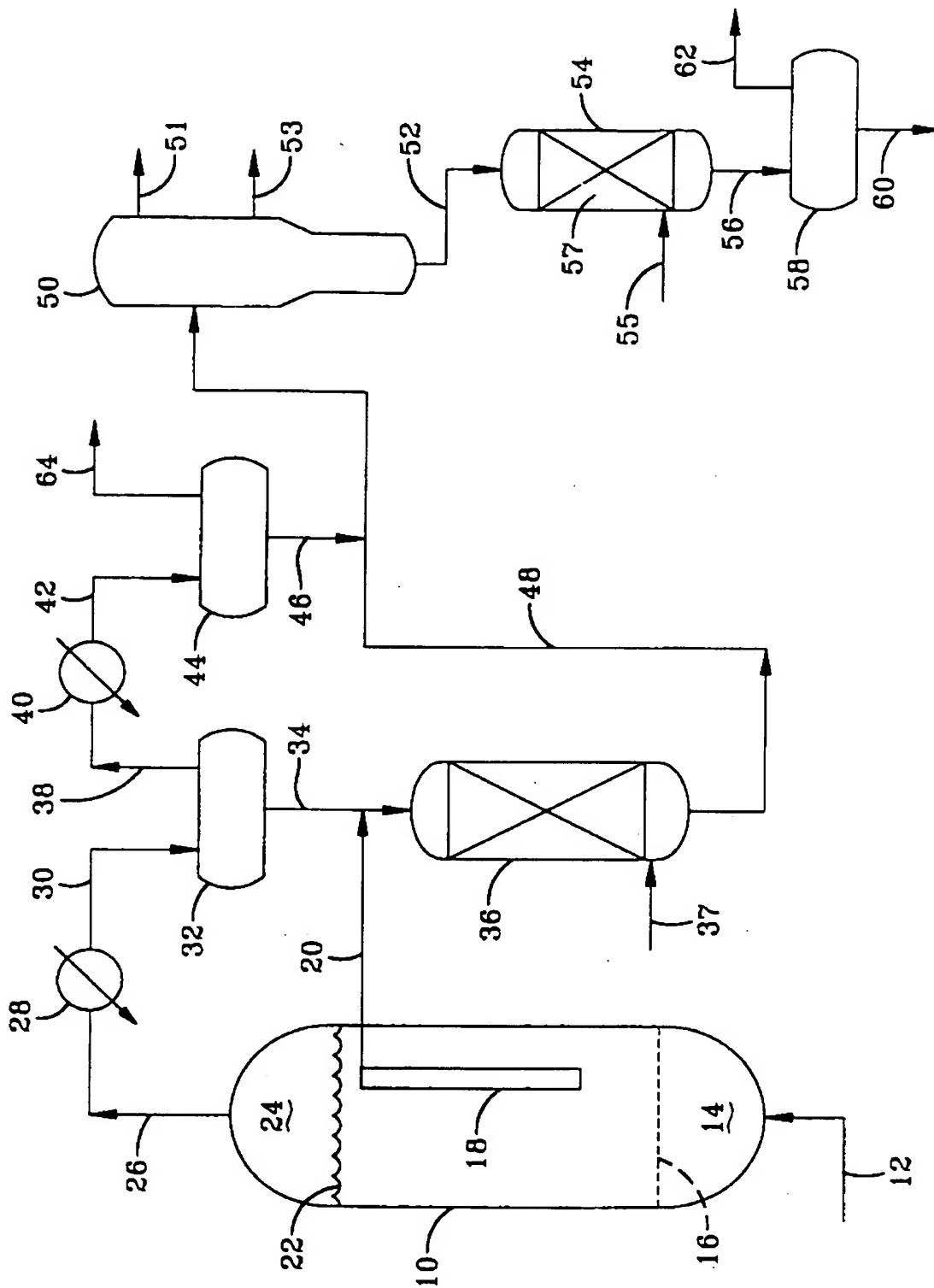
* NOTICES *

**JPO and NCIPi are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-538232

(P2002-538232A)

(43) 公表日 平成14年11月12日 (2002.11.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 1 0 G 65/02		C 1 0 G 65/02	4 H 0 2 9
2/00		2/00	4 H 1 0 4
67/02		67/02	
C 1 0 M 105/04		C 1 0 M 105/04	
// C 1 0 N 30:02		C 1 0 N 30:02	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-570264(P2000-570264)
(86) (22) 出願日 平成11年8月24日 (1999.8.24)
(85) 翻訳文提出日 平成13年3月7日 (2001.3.7)
(86) 国際出願番号 PCT/US99/18948
(87) 国際公開番号 WO00/15736
(87) 国際公開日 平成12年3月23日 (2000.3.23)
(31) 優先権主張番号 09/151, 967
(32) 優先日 平成10年9月11日 (1998.9.11)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, C A, J P, KR, NO, SG, ZA

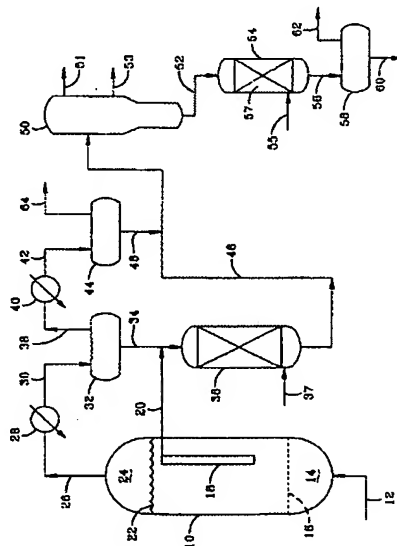
(71) 出願人 エクソンモービル リサーチ アンド エ
ンジニアリング カンパニー
EXXON RESEARCH AND
ENGINEERING COMPANY
アメリカ合衆国, テキサス州 77253-
3272, ヒューストン, ビー. オー. ボック
ス 3272
(72) 発明者 ウィッテンプリック, ロバート, ジェイ
アメリカ合衆国, テキサス州 77345, キ
ングウッド, リバーチェイス トレイル
6018
(74) 代理人 弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ワイドカット合成イソパラフィン潤滑油

(57) 【要約】

ワイドカット潤滑剤基油は、ワックス質フィッシャー-
トロプシュ合成炭化水素留分原料を水素異性化し、次い
で接触脱ロウすることによって製造され、また650-
750° F + 範囲に初留点を有する全脱ロウ油からなる。
基油に市販の自動車用添加剤パッケージを混合して
製造される配合潤滑油は、低温特性を含めて、マルチグ
レード内燃機関エンジンクランクケース油に必要なすべ
ての規格を満たす。ワックス質原料は、650-750
° F 範囲に初留点を有し、また少なくとも1050° F
+ の終点まで連続的に沸騰する。該プロセスにより製造
される低沸点炭化水素は、簡単なフラッシュ蒸留によっ
て基油から分離される。基油は、650-750° F 範
囲に初留点を有する全脱ロウ油からなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 650-750° Fの範囲に初留点を有し、少なくとも1050° Fの終点まで連続的に沸騰するパラフィン質のフィッシャーートロプシュ合成ワックス質炭化水素原料を水素異性化して、該650-750° F範囲に初留点を有する水素異性化油を形成する工程と、

(i i) 該水素異性化油を接触脱ロウして、その流動点を低減し、該650-750° F範囲に初留点を有し、該範囲以下で沸騰する炭化水素を含む脱ロウ油を形成する工程と、

(i i i) 該低沸点炭化水素を該脱ロウ油から除去して、該基油を形成する工程と、

によって得られるイソパラフィン潤滑剤基油。

【請求項2】 前記ワックス質原料は、少なくとも95重量%のノルマルパラフィンからなることを特徴とする請求項1に記載の潤滑剤基油。

【請求項3】 前記ワックス質原料の終点は、1050° F以上であることを特徴とする請求項2に記載の潤滑剤基油。

【請求項4】 前記水素異性化は、該ワックス質原料を、触媒金属成分および酸性金属酸化物成分、ならびに水素異性化機能および水素添加／脱水素機能の両方を有する水素異性化触媒の存在下に、水素と反応させることを含む請求項3に記載の潤滑剤基油。

【請求項5】 前記ワックス質原料は、1wppm未満の窒素化合物、1wppm未満の硫黄および1,000wppm未満の酸素を含酸素化合物の形態で有することを特徴とする請求項4に記載の潤滑剤基油。

【請求項6】 (i) 炭化水素質基油および(i i) 合成基油の一種以上の混合物であることを特徴とする請求項5に記載の潤滑剤基油。

【請求項7】 前記低沸点炭化水素は、該脱ロウ油からフラッシュ蒸留により除去されることを特徴とする請求項2に記載の潤滑剤基油。

【請求項8】 ワイドカットイソパラフィン基油および少なくとも一種の潤滑剤添加剤の混合物からなり、該基油は、

(i) 650-750° Fの範囲に初留点を有し、少なくとも1050° Fの終

(3)

点まで連続的に沸騰するパラフィン質のフィッシャーートロプシュ合成ワックス質炭化水素原料を水素異性化して、該650-750°F範囲に初留点を有する水素異性化油を形成する工程と、

(i i) 該水素異性化油を接触脱ロウして、その流動点を低減し、該範囲に初留点を有し、終点が該脱ロウ油の終点である基油留分からなる脱ロウ油を形成し、しかも脱ロウ油はまた該範囲以下で沸騰する炭化水素を含む工程と、

(i i i) 該低沸点物質を該脱ロウ油から除去して、該基油を形成する工程と、
によって得られることを特徴とする配合潤滑剤。

【請求項9】 該ワックス質原料は、少なくとも95重量%のノルマルパラフィンからなり、また該基油は、少なくとも98重量%の非環式イソパラフィンからなることを特徴とする請求項8に記載の配合潤滑剤。

【請求項10】 少なくとも二種の潤滑剤添加剤を含むことを特徴とする請求項9に記載の配合潤滑剤。

【請求項11】 (a) マルチグレード内燃機関クランクケース油、(b) 工業油、(c) タービン油および(d) 油圧作動油からなる群から選ばれることを特徴とする請求項10に記載の配合潤滑剤。

【請求項12】 前記ワックス質原料は、触媒コバルト成分を有する炭化水素合成触媒を用いてスラリーフィッシャーートロプシュプロセスにより合成されることを特徴とする請求項11に記載の配合潤滑剤。

【請求項13】 前記炭化水素合成反応は、少なくとも0.9のアルファで実施されることを特徴とする請求項12に記載の配合潤滑剤。

【請求項14】 前記低沸点炭化水素は、前記脱ロウ油からフラッシュ蒸留により除去されることを特徴とする請求項10に記載の配合潤滑剤。

【請求項15】 前記ワックス質原料は、少なくとも350°Fの T_{90} - T_{10} 温度幅を有することを特徴とする請求項14に記載の配合潤滑剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】****開示の背景****発明の分野**

本発明は、フィッシャーートロプシュ炭化水素合成プロセスにより製造されたワックス質炭化水素から合成されたワイドカット合成潤滑剤基油に関する。

より詳しくは、本発明は、ワイドカット潤滑剤基油、ならびに高粘度指数（V I）、低流動点および広沸点範囲を有する配合潤滑油に関し、これらは、ワックス質フィッシャーートロプシュ合成炭化水素留分を水素異性化し、次いで接触脱ロウして基油を製造することにより製造される。

【0002】**発明の背景**

内燃機関用エンジンのクランクケース油および変速機油は、いくつかの工業油と同様に、凝固または揮発することなく、広範囲の温度に亘って潤滑品質が維持されなければならない。工業界は、燃料経済性の理由からより軽粘度グレード（例えばSAE 5Wおよび10W油）の方向に動いている。しかし、油は、また揮発性の規格を満たさなければならない。加えて、より重質の基油は、それから完全配合油が製造されるのであるが、工業油を含めて依然として多くの用途に用いられている。通常の油については、脱ロウラフィネートが、典型的には異なる粘度および沸点範囲を有する多数の留分に減圧分留される。最終潤滑油は、一種以上の添加剤（例えば粘度指数向上剤、酸化防止剤、清浄剤、分散剤、耐摩耗剤、流動点降下剤およびこれらの類似物）を含む添加剤パッケージを基油に添加することによって製造される。低粘度基油は、軽質の低沸点炭化水素を高濃度に有するが、これは、高温で揮発する傾向がある。逆に、高沸点留分は、粘度を高めるうえに、流動点などの低温特性に悪影響を与えるであろう。通常の油から誘導されるワイドカットを用いることは、揮発性および流動点の要求をいずれも満たさない基油をもたらすであろう。ポリアルファオレフィン（PAO）などの合成基油は、商業的に入手可能であり、また高粘度指数および低流動点の組合わせを有する。しかし、これらの油は、非常に高価であり、シールを収縮させる傾向があ

り、さらに狭沸点範囲を有する。潤滑品質を有する単一のワイドカット留分をプレミアム潤滑油の基油として用いることができることにより、その際二種以上の留分が目下のところ用いられるが、製造、輸送および油のコストを簡略化することができよう。

【0003】

発明の概要

本発明は、低い流動点および高い粘度指数（V I）を有するワイドカット潤滑剤基油に関し、また該基油から形成される潤滑剤に関する。その際、該基油は、 $650-750^{\circ}\text{F}$ の範囲に初留点を有するワックス質のパラフィン質フィッシャーートロプシュ合成炭化水素留分（ $650-750^{\circ}\text{F}+$ ）から、該ワックス質留分を水素異性化して水素異性化油を形成し、次いで接触脱ロウしてその流動点を低減することによって製造される。水素異性化および接触脱ロウのいずれも、 $650-750^{\circ}\text{F}+$ 炭化水素のいくらかを低沸点炭化水素に転化する。これらの軽質炭化水素すなわち低沸点炭化水素は、 $650-750^{\circ}\text{F}$ 以下で沸騰するもの（ $650-750^{\circ}\text{F}-$ ）であるが、得られた $650-750^{\circ}\text{F}+$ 脱ロウ油（基油を構成する）から除去される。ワイドカット基油とは、全 $650-750^{\circ}\text{F}+$ 脱ロウ油を意味する。これは、 $650-750^{\circ}\text{F}+$ 脱ロウ油が、異なる粘度および沸点範囲を有する多数の留分に減圧蒸留される点で、通常の基油と対照的である。 $650-750^{\circ}\text{F}+$ とは、フィッシャーートロプシュプロセスによって合成された炭化水素留分が、 $650-750^{\circ}\text{F}$ の範囲に初留点を有し、かつ少なくとも 1050°F 、好ましくはそれ以上まで連続的に沸騰することを意味する。この $650-750^{\circ}\text{F}+$ 物質からなるフィッシャーートロプシュ合成の炭化水素原料は、以下「ワックス質原料」として引用されよう。ワックス質とは、温度と圧力との標準室温条件で凝固する炭化水素を含むことを意味する。ワックス質原料は、極微量の芳香族、硫黄および窒素化合物の不純物を有する。ワックス質原料は、また好ましくは少なくとも 350°F の $T_{90}-T_{10}$ 温度幅を有する。温度幅は、ワックス質原料の90重量%および10重量%における沸点間の温度差（ $^{\circ}\text{F}$ ）をいう。ワイドカット基油は、実質的にイソパラフィン（少なくとも95重量%の非環式イソパラフィンからなる）であり、また少

なくとも120の粘度指数、 -10°C 以下の流動点を有し、さらに潤滑油（ループオイル）、グリースおよびこれらの類似物を含めて、種々の潤滑剤の基油として有用である。ループオイルは、基油と潤滑剤添加剤との混合物からなり、またループオイルには、例えばマルチグレード内燃機関エンジンクランクケース油、自動変速機油、工業油およびこれらの類似物が含まれる。

【0004】

低沸点炭化水素は、ライトエンドとして知られるが、ワイドカット基油が揮発性の要求を満たすように $650-750^{\circ}\text{F}$ + 脱ロウ油から除去される。これらのライトエンドは、簡単なフラッシングにより除去されて、ワイドカット基油が製造されよう。本発明のプロセスにおいて、簡単なフラッシングを用いてライトエンド（ $650-750^{\circ}\text{F}$ -）を除去することは、通常の石油ラフィネートに一般に用いられるコスト高の減圧蒸留を用いる必要性がなくなるという点で意義がある。本発明の基油の優れた特性は、石油系の油またはスラックワックスから誘導される通常の基油と比較して、相対的に純粋かつ実質的にパラフィン質のフィッシャーートロプシュワックス質原料（好ましくはコバルト触媒成分を有する触媒の存在下にスラリーフィッシャーートロプシュプロセスにより製造されるワックス質原料）、水素異性化、接触脱ロウ、および脱ロウ油からのライトエンドの除去の組合わせによりもたらされる。

【0005】

本発明を実施するに際して、水素異性化は、適切な水素異性化触媒、好ましくは二元機能水素異性化触媒の存在下に、ワックス質原料を水素と反応させることによって達成されるが、二元機能水素異性化触媒には、少なくとも一種の触媒金属成分（触媒に水素添加／脱水素機能を付与する）と、酸性金属酸化物成分（触媒に酸水素異性化機能を付与する）とが含まれる。水素異性化により、ワックス質原料（ $650-750^{\circ}\text{F}$ +）の一部分が低沸点物質（ $650-750^{\circ}\text{F}$ -）に転化される。これは、燃料油として有用であるものの、基油物質としては有用でない。水素異性化油は、低沸点物質を予め除去して脱ロウされるか、または低沸点物質を予め除去することなく脱ロウされよう。脱ロウは、脱ロウ触媒の存在下に水素異性化油を水素と反応させて脱ロウ油を形成し、次いでそれからライ

トエンドが除去されることによって達成される。

【0006】

詳細な説明

ワックス質原料は、好ましくは炭化水素合成プロセスによって形成される全650-750°F+留分からなり、また実務者により測定される650°Fと750°Fとの間の正確なカットポイントと、合成に用いられる触媒およびプロセス変数によって決定される好ましくは1050°Fを超える正確な終点とを有する。ワックス質原料は、また所望により低沸点物質(650-750°F-)を含むであろう。この低沸点物質は、潤滑剤基油として有用ではないものの、本発明のプロセスにしたがって処理される場合には、燃料油として有用である。ワックス質原料は、また90%超、典型的には95%超、好ましくは98重量%超のパラフィン質炭化水素からなり、その殆どはノルマルパラフィンである。そして、このことは、本発明に文脈の「パラフィン質」が意味するところである。それは、極微量の硫黄および窒素化合物(例えば1wppm未満)を有し、また2,000wppm未満、好ましくは1,000wppm未満、より好ましくは500wppm未満の酸素を含酸素化合物の形態で有する。芳香族含有量は、たとえあるにしても0.5未満、より好ましくは0.3未満、さらにより好ましくは0.1重量%未満である。ワックス質原料は、このような特性を持ち、また本発明のプロセスにおいて有効であるが、触媒コバルト成分を有する触媒を用いるスラリーフィッシャー-トロプシュプロセスを採用して製造された。本発明を実施する際には、スラリーフィッシャー-トロプシュ炭化水素合成プロセスが、ワックス質原料を合成するのに用いられるのが好ましい。特に、触媒コバルト成分を含むフィッシャー-トロプシュ触媒を用いて、より多くの望ましい高分子量パラフィンを製造するための高いアルファをもたらすプロセスである。

【0007】

ワックス質原料の($T_{90} - T_{10}$)温度幅は、好ましくは少なくとも350°Fであるが、より好ましくは少なくとも400°F、さらにより好ましくは少なくとも450°Fであり、そして350°F~700°F以上の範囲であろう。ワックス質原料は、触媒コバルト成分とチタニアとの組成物からなる触媒を用い

てスラリーフィッシャーートロプシュプロセスから得られるが、上記程度のパラフィン性、純度、沸点範囲を満足するように製造された。またワックス質原料は、 490°F および 600°F の T_{10} と T_{90} との温度幅を有し、かつ10重量%超の 1050°F +物質および15重量%超の 1050°F +物質を有し、さらに初留点から終点がそれぞれ $500^{\circ}\text{F} \sim 1245^{\circ}\text{F}$ および $350^{\circ}\text{F} \sim 1220^{\circ}\text{F}$ であった。これらの試料は、いずれもその全沸点範囲に亘って連続的に沸騰した。 350°F の低沸点は、反応器からの凝縮された炭化水素塔頂蒸気のいくらかを、反応器から除去される炭化水素濾液に加えることによって得られた。これらのワックス質原料は、それらが $650 \sim 750^{\circ}\text{F}$ の範囲の初留点を有し、また 1050°F 以上の終点まで連続的に沸騰し、さらに 350°F を超える $T_{90} - T_{10}$ 温度幅を有する物質を含むという点で、いずれも本発明のプロセスで用いるのに適切なものであった。

【0008】

ワックス質原料、および本発明のプロセスによりワックス質原料から製造される潤滑剤基油のいずれにおいても、ヘテロ原子、含酸素化合物、ナフテンおよび芳香族化合物の含有量が、石油系の油およびスラックワックスから誘導される潤滑剤基油より少ない。石油系の油およびスラックワックスから誘導される基油（ナフテンおよび芳香族などの環式炭化水素をかなりの量（例えば少なくとも10重量%）で含む）とは異なり、本発明のプロセスによって製造される基油には、少なくとも95重量%の非環式イソパラフィンが、残りのノルマルパラフィンと共に含まれる。本発明の基油は、脂肪族の非環式イソパラフィンが主としてメチル分枝を含み、また5個を超える炭素原子の分枝を殆ど含まない（例えば1重量%未満）という点で、PAO基油とは異なる。したがって、本発明の基油組成は、通常の石油系の油またはスラックワックス、もしくはPAOから誘導されるものとは相違する。本発明の基油は、実質的に（ $\geq 99 +$ 重量%）完全飽和のパラフィン質かつ非環式の炭化水素からなる。硫黄、窒素および金属は、1wppm未満の量で存在し、またX線またはAntek窒素試験により検知されない。ごく少量の飽和および不飽和の環構造が存在するであろうが、それらは、濃度が非常に低いために、現在知られている分析方法によって基油中に確認されないであ

ろう。本発明の基油は、種々の分子量をもつ炭化水素の混合物であるが、水素異性化および脱ロウ後に残っている残留ノルマルパラフィンの含有量は、好ましくは5重量%未満、より好ましくは1重量%未満であり、また油分子の少なくとも50%は、少なくともひとつの分枝（その少なくとも半分はメチル分枝である）を含むであろう。残りの分枝の少なくとも半分、より好ましくは少なくとも75%は、エチル基であり、また分枝の総数の25%未満、好ましくは15%未満は3以上の炭素原子を有する。分枝炭素原子の総数は、炭化水素分子を構成する全炭素原子に対して、典型的には25%未満、好ましくは20%未満、より好ましくは15%以下（例えば10～15%）である。PAO油は、アルファオレフィン、典型的には1-デセンの反応生成物であり、また分子の混合物からなる。しかし、本発明の基油の分子（短い分枝を有する比較的長い骨格鎖からなるより線状の構造を有する）との対比すると、PAO基油の伝統的教科書の記述は、星型分子であり、また特にトリデカン（典型的には中心部に結合した3つのデカン分子として説明される）である。PAO分子は、本発明の基油を組成する炭化水素分子に比べて、少なくまた長い分枝を有している。したがって、本発明の基油を組成する分子には、少なくとも95重量%の非環式イソパラフィン（比較的線状の分子構造を有する）が含まれ、また分枝の半分未満は2個以上の炭素原子を有し、かつ全炭素原子数の25%未満は分枝中に存在する。本発明の基油、およびこれらの基油に基づく潤滑油は、他の基油から形成される潤滑剤とは異なり、また殆どの場合優れたものであることから、実務者においては、他の基油が本発明の基油の少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも60重量%と混合されることにより、たとえ単に本発明の基油が用いられる場合より少ないとしても、多くの殆どの場合に優れた特性が依然としてもたらされるであろうことが明らかであろう。これらの追加される基油は、（i）炭化水素質基油、（ii）合成基油およびこれらの混合油からなる群から選択されるであろう。炭化水素質とは、通常の鉱油、シェール油、タール、石炭液化油、鉱油誘導のスラックワックスから誘導される主として炭化水素タイプの基油を意味し、一方合成基油には、PAO、ポリエステルタイプおよび他の合成油が含まれよう。

【0009】

当業者には既知のように、潤滑剤基油は、一般的な潤滑油範囲で沸騰する潤滑品質をもつ油であり、また潤滑油およびグリースなどの種々の潤滑剤を調製するのに有用である。潤滑油、すなわちループオイルは、基油に、有効量の少なくとも一種の添加剤、またはより典型的には一種以上の添加剤を含む添加剤パッケージを組合わせることにより調製される。その際、添加剤は、下記の少なくとも一種である。すなわち、清浄剤、分散剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤、摩擦調整剤、抗乳化剤、消泡剤、腐食防止剤、およびシール膨潤防止剤である。これらのうち、殆どの配合潤滑油に共通の添加剤には、清浄剤、分散剤、酸化防止剤、耐摩耗添加剤および粘度指数向上剤が含まれ、また任意の他の添加剤が、油の目的とする用途に応じて含まれる。一種以上の添加剤、または一種以上のこれらの添加剤を含む添加剤パッケージの有効量が、基油と混和されるか、添加されるかまたは混合されて、一種以上の規格が満足される。例えば、よく知られるように、内燃機関エンジンクランクケース、自動変速機、タービンまたはジェット用のループオイル、油圧作動油、工業油などに関する規格である。種々の製造業者により、これらの添加剤パッケージが販売されるが、添加剤パッケージは、基油または基油の混合油に添加されて、異なる応用または目的とする用途に必要な性能規格を満足するための完全配合ループオイルが製造される。また、添加剤パッケージに存在する種々の添加剤が正確に何であるかは、典型的には製造業者により企業秘密とされている。しかし、種々の添加剤の化学的性質は公知である。例えば、アルカリ金属スルフォネートおよびフェネートは、よく知られた清浄剤であり、またホウ酸化されたまたはホウ酸化されないPIBSA（ポリイソブチレン無水コハク酸）およびPIBSA-PAM（ポリイソブチレン無水コハク酸アミン）はよく知られており、また分散剤として用いられる。粘度指数向上剤および流動点降下剤には、アクリルポリマーおよびコポリマーが含まれる。例えば、ポリメタクリレート、ポリアルキルメタクリレート、同様にオレフィンコポリマー、酢酸ビニルとエチレンとのコポリマー、フマル酸ジアルキルと酢酸ビニルとのコポリマー、および公知の他のものである。最も広く用いられる耐摩耗剤は、金属が亜鉛であるZDDPなどの金属ジアルキルジチオフ

オスフェート、金属カルバメートおよびジチオカルバメート、エトキシアミンジアルキルジチオfosフェートおよびジチオベンゾエートを含む無灰タイプである。摩擦調整剤には、グリコールエステルおよびエーテルアミンが含まれる。ベンゾトリアゾールは、広く用いられる腐食防止剤であり、一方シリコーンは良く知られた消泡剤である。酸化防止剤には、2、6-ジターシャリブチルー4-n-ブチルフェノールおよびジフェニルアミンなどのヒンダードフェノールおよびヒンダード芳香族アミンが含まれ、またオレイン酸銅や銅-P I B S Aなどの銅化合物がよく知られる。これは、ループオイルに用いられる種々の添加剤を説明するが、限定しないリストを意味する。本発明のループオイルの性能が、同じ添加剤の同じレベルで通常油およびP A O油のそれと異なっていることは、本発明の基油の化学が従来技術による基油のそれと異なることを立証している。

【0010】

ワックス質原料の水素異性化を通して、 $650-750^{\circ}\text{F}$ + 留分のこの範囲以下で沸騰する物質（低沸点物質、 $650-750^{\circ}\text{F}$ -）への転化率は、反応域を通る原料のワンスルーパスを基準にして、約20～80重量%、好ましくは30～70%、より好ましくは約30～60%の範囲であろう。ワックス質原料は、典型的には水素異性化の前に $650-750^{\circ}\text{F}$ - 物質を含み、そしてこの低沸点物質の少なくとも一部分は、またさらに低沸点成分に転化されるであろう。原料に存在するいかなるオレフィンおよび含酸素化合物も、水素異性化の間に水素添加される。水素異性化反応器における温度および圧力は、典型的にはそれぞれ $300-900^{\circ}\text{F}$ ($149-482^{\circ}\text{C}$) および $300-2500\text{psig}$ の範囲であり、また好ましい範囲は $550-750^{\circ}\text{F}$ ($288-400^{\circ}\text{C}$) および $300-1200\text{psig}$ であろう。水素処理速度は、 $500-5000\text{SCF/B}$ の範囲であり、また好ましい範囲は $2000-4000\text{SCF/B}$ であろう。水素異性化触媒には、一種以上の第V I I I 族金属触媒成分、好ましくは非貴金属触媒成分、および酸性金属酸化物成分（触媒に水素添加／脱水素機能および酸水素化分解機能の両方を付与して炭化水素を水素異性化する）が含まれる。触媒は、また一種以上の第V I B 族金属酸化物助触媒および一種以上の第I B 族金属成分を水素化分解抑制剤として有するであろう。好ましい実施形態にお

いては、触媒的に活性な金属には、コバルトおよびモリブデンが含まれる。より好ましい実施形態においては、触媒には、また銅成分が含まれて、水素化分解が低減されるであろう。酸性酸化物成分、すなわち担体には、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカーアルミナーフォスフェート、チタニア、ジルコニア、バナジウム、および他の第ⅠⅠ、ⅠⅣ、ⅤまたはⅤⅠ族酸化物が、X、Yおよびベータシーブなどの種々のモレキュラーシーブと同様に含まれるであろう。酸性金属酸化物成分には、シリカーアルミナおよび特に非晶質シリカーアルミナが含まれるのが好ましく、その際バルク担体（表面シリカに対する）におけるシリカ濃度は約50重量%未満、好ましくは35重量%未満である。特に好ましい酸性酸化物成分には、シリカ含有量が10～30重量%の範囲である非晶質シリカーアルミナが含まれる。シリカ、粘土および他の物質などの追加成分は、結合剤としてまた利用されるであろう。触媒の表面積は、約180～400m²/g、好ましくは230～350m²/gの範囲であり、また細孔容積、かさ密度および側面粉砕強度は、それぞれ0.3～1.0mL/g（好ましくは0.35～0.75mL/g）、0.5～1.0g/mL、および0.8～3.5kg/mmの範囲である。特に好ましい水素異性化触媒には、コバルト、モリブデンおよび任意に銅成分が、約20～30重量%のシリカを含む非晶質シリカーアルミナ成分と共に含まれる。これらの触媒の調製法は、よく知られており、また文献に示されている。例証であるが、限定しない調製法の例およびこのタイプの触媒の使用については、例えば米国特許第5,370,788号および同第5,378,348号に見出されよう。水素異性化触媒は、最も好ましくは失活に対して、およびイソパラフィン形成の選択性の変化に対して耐性があるものである。硫黄および窒素化合物、そしてまた含酸素化合物の存在によって、ワックス質原料におけるこれらの物質のレベルにおいてさえ、多くのさもなければ有効な水素異性化触媒の選択性は変化し、さらに触媒は、また極めて急速に失活するであろうことが見出された。このような例の一つには、フッ化アルミナなどのハロゲン化アルミナに担持した白金、または他の貴金属が含まれ、その際ハロゲン化アルミナからフッ素が、ワックス質原料中の含酸素化合物の存在によって剥ぎ取られる。本発明を実施する際に特に好ましい水素異性化触媒には、コバルトおよびモリブデンの両触媒成

分ならびに非晶質アルミナーシリカ成分の組成物が含まれるが、最も好ましくはモリブデン成分が添加される前に、コバルト成分が非晶質シリカーアルミナ上に析出され、そして焼成されたものである。この触媒は、10～20重量%の MoO_3 、および2～5重量%の CoO を、非晶質アルミナーシリカ担体成分上に担持した含み、その際シリカ含有量は、この担体成分に対して10～30重量%、好ましくは20～30重量%の範囲であろう。この触媒は、良好な選択性保持力と、フィッシャーートロプシュにより製造されるワックス質原料中に見出される含酸素化合物、硫黄および窒素化合物による失活に対する良好な耐性とを有することが見出された。この触媒の調整法は、米国特許第5,756,420号および同第5,750,819号に開示されており、その開示内容は、引用して本明細書に含まれる。この触媒は、また水素化分解を低減する第IB族金属成分を含むことが一層さらに好ましい。ワックス質原料の水素異性化によって形成される全水素異性化油は脱ロウされるか、または低沸点の $650-750^\circ\text{F}$ 成分が、脱ロウに先立ってラフフラッシングまたは分留によって除去されて、 $650-750^\circ\text{F}$ 成分のみが脱ロウされるであろう。この選択は実務者によって決定される。低沸点成分は燃料油として用いられよう。ラフフラッシングを用いること、および得られた脱ロウ油基油を多数の留分に分留しないことは、設備やエネルギー消費量を顕著に節約することを意味するが、それは通常の石油誘導ラフィネートを用いては不可能なことである。

【0011】

本発明の実施においては、いかなる特定脱ロウ触媒の使用にも限定されることはないが、水素異性化油の流動点を低下させるであろう脱ロウ触媒、また好ましくは水素異性化油からループオイル基油を妥当に高い収率でもたらしものを用いて実施されるであろう。これらには、鋭い選択性のモレキュラーシーブが含まれるが、これは少なくとも一種の触媒金属成分と組み合わせられた場合に、石油系の油留分とスラックワックスとを脱ロウするのに有効であることが立証されている。例えば、フェリエライト、モルデナイト、ZSM-5、ZMS-11、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-22（シータワンまたはTONとしても知られる）、およびシリコアルミノフォスフェート（SAPO（5,135,638）

として知られる)である。脱ロウは、触媒を固定床、流動床またはスラリー床で用いて達成されよう。典型的な脱ロウ条件には、約400~600°Fの範囲の温度、500~900 p s i gの圧力、フロースルー反応器に対して1500~3500 S C F / BのH₂処理速度および0.1~10、好ましくは0.2~2.0のL H S Vが含まれる。脱ロウは、典型的には650~750°F+水素異性化油の40重量%以下、好ましくは30重量%以下が低沸点物質に転化されるように行われる。触媒白金成分および水素形態のモルデナイト成分(P t / H-モルデナイト)からなる脱ロウ触媒が望ましい。

【0012】

脱ロウ触媒および条件は、本発明により製造された高純度かつ高度にパラフィン質の水素異性化油を脱ロウする場合には、C₃-C₄ガスおよび軽質ナフサを製造するクラッキングと必ずしも同じではないことが見出された。例えば、米国特許第3,539,498号には、H-モルデナイトに担持した0.5重量%白金を用いて、軽質ループオイル留出油原料(600~700°F)を脱ロウして流動点を-10°Fに低下させた場合に、生成物の収率がわずか68容量%であったことが開示されている。米国特許第4,057,488号には、H-モルデナイトに担持した白金を用いて、740~950°Fで沸騰する脱窒素ラフィネートを脱ロウした場合に、65.5容量%の収率が開示されている。驚くべきことにまた予期せずして、P t / H-モルデナイトを用いて、ループオイル範囲で沸騰する水素異性化フィッシャーートロプシュワックス質原料を脱ロウすることにより、これらの高い転化率レベルと低い収率とが発現されることなく、また得られたワイドカット基油が予想以上に低い流動点と高い粘度指数とを有することが見出された。基油は、少なくとも99重量%のパラフィンとイソパラフィンとの混合物からなり、またその沸点範囲(650~750°Fの範囲の初留点から少なくとも1050°Fの終点に亘る)で連続的に沸騰し、さらに少なくとも95重量%が非環式パラフィンである。初留点は、好ましくは少なくとも700°F、さらにより好ましくは少なくとも750°Fであり、また少なくとも5重量%は1050°F以上で沸騰する。基油の粘度指数は、少なくとも120、好ましくは少なくとも130、より好ましくは少なくとも140である。基油の流動

点は、 -10°C 以下、好ましくは -15°C 未満である。

【0013】

図面を参照すると、スラリー炭化水素合成反応器10は、ガスライン12を伴う円筒形容器からなるものとして示され、その際ガスライン12を通して、 H_2 と CO との混合物からなる合成ガスは、容器底部のプレナム空間14に導入され、次いで破線16によって簡略に図示されるガスインジェクション手段を通してスラリー（図示せず）中に上向きに注入される。ここで、スラリーは、炭化水素スラリー液体中の流上する合成ガスの気泡とフィッシャーートロプシュ触媒の固体粒子とからなり、また炭化水素スラリー液体は、反応器の温度と圧力とで液体である合成炭化水素からなる。適切なガスインジェクション手段は、さもないければガスおよび液体に不透性の水平なトレーすなわちプレートからなり、またトレーは、トレーの全域に亘って水平に配置され、かつトレーを貫通して伸びる多数のガスインジェクターを含む。スラリー中の H_2 と CO とは、粒状触媒の存在下に反応して、特に触媒が触媒コバルト成分を含む場合に、主としてパラフィン質炭化水素を形成する。その際、その大部分は反応条件で液体である。スラリーに浸漬されたフィルター手段は、単にボックス18で示されるが、反応器中の炭化水素液体を触媒粒子から分離して、炭化水素液体がライン20を経て反応器外に通される。炭化水素合成反応の未反応合成ガスおよびガス生成物は、スラリーの頂部22に流上し、そしてスラリーの頂部から出て、スラリー上部のガス収集空間24に通され、次いでそこから、テールガスとしてライン26を経て除去される。次いで、テールガスは、第一の熱交換器28を通り、そこで炭化水素合成反応器からのホットガスは冷却されて炭化水素合成反応の水および重質炭化水素の蒸気（例えば $\sim 500\sim 700^{\circ}\text{F}$ の沸点範囲）のいくらかが液体に凝縮され、また冷却されたガスと液体との混合物が、次にライン30を経てホットセパレータ容器32（単なるノックアウトドラムであろう）に通される。凝縮した炭化水素液体は、ライン34を経て除去され、そしてライン20を経て炭化水素合成反応器から除去される炭化水素液体と共に、水素異性化反応器36に通される。ライン20を経て炭化水素合成反応器から除去される炭化水素液体は、殆どが $650\sim 750^{\circ}\text{F}$ で沸騰するパラフィン質炭化水素からなる。水は、セパレータ

(図示されない) から除去され、また水および炭化水素が減少したガスは、ライン38を経て除去され、そして次いで第二の熱交換器40に通されてさらに冷却(例えば50~150°F)され、さらに多くの水およびより軽質のC₅₊ (例えばC₅₊ ~約500°Fまでの沸点範囲) 炭化水素の蒸気が液体として凝縮され、またガスと液体との混合物は、ライン42を経てコールドセパレータ44に通されて、ガスが水と炭化水素との液体層から除去される。ガスは、ライン64を経てセパレータから除去され、そして炭化水素液体は、ライン46を経てセパレータから除去される。水素異性化反応器36においては、炭化水素合成反応器から除去された重質の700°F+で沸騰する炭化水素液体と、ホットセパレータから回収されたものとの混合物が、ライン37を経て反応器に通される水素と水素異性化触媒の存在下に反応して、パラフィンが水素異性化油として分枝パラフィンすなわちイソパラフィンに水素異性化される。水素異性化油は、反応器36から除去され、そしてライン48を経て分留装置50に通され、そこで軽質炭化水素が650-750°F+留分から、ナフサおよびディーゼル留分としてそれぞれライン51および53を経て分離される。コールドセパレータ44から回収された軽質炭化水素液体は、ライン46を経てライン48に通され、そこで分留装置に入る水素異性化油と混合される。650-750°F+水素異性化油は、ライン32を経て分留装置から除去され、そしてライン56を経て接触脱ロウ装置54に通され、そこでライン55を経て反応器に入る水素と、脱ロウ触媒の存在下に反応して水素異性化油の流動点がさらに低下され、そして基油が製造される。脱ロウ触媒は、好ましくはモルデナイトに担持した白金である。接触脱ロウにより、650-750°F+物質の一部分(例えば~20容量%)が、殆どガスおよびナフサ炭化水素留分に分解され、そして残りの650-750°F+基油の流動点が低下し、またガスと液体650-750°F+基油との混合物は、ライン56を経て接触脱ロウ装置を出て、セパレータ58に通され、そこで所望の初留点(少なくとも650°F, 好ましくは少なくとも700°F, より好ましくは少なくとも750°F)以下で沸騰する炭化水素が、簡単なフラッシングで除去され、そして脱ロウのガス生成物と共に除去される。セパレータは簡単なドラムセパレータであり、そこでガス生成物と軽質炭化水素とが基油から分離

され、そしてライン62を経て除去される。得られたワイドカット基油は、ライン60を経てセパレータから除去される。

【0014】

フィッシャーートロプシュ炭化水素合成プロセスにおいては、液体およびガス状の炭化水素生成物が、 H_2 と CO との混合物からなる合成ガスをフィッシャーートロプシュ触媒と接触させることによって形成される。その際、 H_2 と CO とは、シフトまたは非シフト条件下、好ましくは特に触媒金属が Co 、 Ru 、またはこれらの混合物からなる場合に、非シフト条件下（水性ガスシフト反応が殆どまたは全く起こらない）で反応して炭化水素が形成される。適切なフィッシャーートロプシュ反応タイプの触媒には、例えば一種以上の第VIII族触媒金属（ Fe 、 Ni 、 Co 、 Ru および Re など）が含まれる。一実施形態においては、触媒には、触媒的有效量の Co 、ならびに Re 、 Ru 、 Fe 、 Ni 、 Th 、 Zr 、 Hf 、 U 、 Mg および La の一種以上が適切な無機担体物質、好ましくは一種以上の耐火性金属酸化物からなるものに担持されて含まれる。 Co 含有触媒の好ましい担体には、特にスラリーHCSプロセスが採用される場合（高分子量の主としてパラフィン質の液体炭化水素生成物が所望とされる）に、チタニアが含まれる。有用な触媒およびその調整方法はよく知られており、また例証的であるが限定しない例は、例えば米国特許第4,568,663号、同第4,663,305号、同第4,542,122号、同第4,621,072号および同第5,545,674号に見出されよう。固定床、流動床およびスラリー方式の炭化水素合成プロセスは、よく知られておりまた文献に記載されている。これらのプロセスのすべてにおいて、合成ガスは、適切なフィッシャーートロプシュタイプの炭化水素合成触媒の存在下に、炭化水素を形成するのに有効な反応条件で反応される。特に、触媒コバルト成分を有する触媒が用いられる場合には、これらの炭化水素のいくらかは液体であり、いくらかは固体（例えばワックス）であり、またいくらかは温度と圧力との標準室温条件（25℃および一気圧）でガスであろう。スラリーフィッシャーートロプシュ炭化水素合成プロセスは、コバルト触媒を用いる場合に、比較的高分子量のパラフィン質炭化水素を製造することができることから、多くの場合好ましいものである。スラリー炭化水素合成プロセスに

においては、本発明を実施する場合に好ましいプロセスであるが、 H_2 と CO との混合物からなる合成ガスは、反応器のスラリー中を第三相として上方にバブリングされる。その際、スラリーには、粒状のフィッシャー・トロプシュタイプ炭化水素合成触媒が、スラリー液体（反応条件で液体である合成反応の炭化水素生成物からなる）中に分散懸濁されて含まれる。水素対一酸化炭素のモル比は、約0.5～4の広範囲に亘るであろうが、より典型的には約0.7～2.75、好ましくは約0.7～2.5の範囲内であろう。フィッシャー・トロプシュ反応の化学量論的モル比は2.0であるが、本発明を実施する場合には、所望とする水素の量が合成ガスから得られるように高められて、炭化水素合成反応以外のものももたらされよう。スラリープロセスにおいては、 H_2 対 CO のモル比は、典型的には約2.1/1である。スラリー炭化水素合成プロセスの条件は、触媒および所望とする生成物によって幾分変動するであろう。担持コバルト成分からなる触媒を用いるスラリープロセスにおいては、大部分が C_{5+} パラフィン（例えば $C_{5+} - C_{200}$ ）、好ましくは C_{10+} パラフィンからなる炭化水素を形成するのに有効な典型的な条件には、例えば温度、圧力およびガス空間速度が、それぞれ約320～600° F、80～600 p s i および100～40,000 V/h r/V（触媒の単位容積当り単位時間当りの CO と H_2 とのガス状混合物の標準容積（60° F、1気圧）として表される）の範囲にあることが含まれる。スラリープロセスにおいて、反応条件で液体であり、また反応器から除去される（濾過手段および任意にホットセパレータを用いて C_{10+} が HCS ガスから回収される）炭化水素は、大部分（例えば>50重量%、典型的には60重量%以上）が650～750° Fで沸騰する炭化水素からなる。下記表には、チタニア担体に担持したコバルトおよびレニウムからなる触媒を用いて、スラリー炭化水素合成反応器で合成された炭化水素の分留構成（各留分について±10重量%）が示される。

【0015】

【表1】

沸点範囲、° F	留分、重量%
I B P - 3 2 0	1 3
3 2 0 - 3 5 0	2 3
5 0 0 - 7 0 0	1 9
7 0 0 - 1 0 5 0	3 4
1 0 5 0 +	1 1
合計	1 0 0

【0016】

本発明は、下記実施例を引用してさらに理解されよう。これらの実施例のすべてにおいて、ワックス質原料の $T_{90} - T_{10}$ 温度幅は、 350°F を超えるものであった。

【0017】

【実施例】

実施例1

2. 11~2. 16の H_2 対 CO 比を有する H_2 と CO との混合物を、スラリー反応器において、フィッシャー・トロプシュ炭化水素合成触媒の存在下に反応させて炭化水素を形成した。触媒には、チタニアに担持したコバルトおよびレニウムが含まれた。反応は、12~17. 5 cm/秒の線原料速度において、 425°F および 290 psig で行われた。合成炭化水素の動力的アルファは、0. 9を超えるものであり、また炭化水素は、三つの留分 (C_5 - 約 500°F 、 $500 - 700^{\circ}\text{F}$ 、 700°F + ワックス質原料) にフラッシュ分留された。さらなる説明のために、図面を引用すると、 C_5 - 500°F 留分は、ライン46を経て排出されるコールドセパレータ液体に相当する。 $500 - 700^{\circ}\text{F}$ は、ライン34を経て排出されるホットセパレータ液体に相当し、また 700°F + ワックス質原料は、ライン20を経て反応器から排出されるホットワックス質濾液に相当する。

【0018】

実施例2

700°F + ワックス質原料留分を、固定床の二元機能触媒の存在下に水素と反応させることによって、緩やかな水素異性化をした。二元機能触媒は、シリカ

を15.5重量%含むシリカーアルミナコゲル酸性担体に担持したコバルト (CoO 、3.2重量%) およびモリブデン (MoO_3 、15.2重量%) からなつた。触媒は、 $266\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積および 0.64 mL/g の細孔容積 ($\text{P.V.}_{\text{H}_2\text{O}}$) を有した。反応条件には、 713°F の温度、 725 psig の水素圧、 2500 SCF/B の水素処理速度、 1.1 v/v/hr のLHSV、および50重量%の目標 700°F +転化率が含まれた。 700°F +転化率は、次のように定義される。

700°F +転化率 = $[1 - (\text{生成物中の重量}\%700^\circ\text{F} + \text{留分}) / (\text{原料中の重量}\%700^\circ\text{F} +)] \times 100$

【0019】

得られた水素異性化油を、軽質燃料油留分およびワックス質 700°F +留分に分留し、その性状を下記表2に示した。

【0020】

【表2】

700°F+留分

°API比重 GCDによる沸点分布、重量%	40.3 °F
IBP/5	667/713
10/20	728/755
30/40	781/809
50/60	842/880
70/80	926/984
90/FBP	1070/1281

【0021】

実施例3

本実施例においては、実施例2で製造されたワックス質の 700°F +水素異性化油の流動点は、H-モルデナイトに担持した0.5重量%白金からなる脱ロウ触媒の存在下に、温度 550°F 、水素圧 725 psig 、水素処理速度 2500 SCF/B およびLHSV 1.1 v/v/hr で水素と反応させることによって接触脱ロウされた。脱ロウは、 700°F +水素異性化油原料の20容量%転化率で実施され、そして得られた基油は、約 750°F ~ 1050°F 超の沸点範囲および $+3^\circ\text{F}$ の流動点を有した。しかし、低温性能は、本発明の基油か

ら配合された潤滑油について、他の低温試験により良好であることが示された。例えば、コールドクランキングシミュレータ（CCS）粘度（典型的には乗用車モーター油の評価に用いられる）およびブルックフィールド粘度（自動変速機油の評価に用いられる）である。表3に、実質的に5cSt粘度の潤滑油となるように配合された完全配合潤滑油についての比較を示した。いずれも同じ添加剤パッケージ、同量の基油を含み、また基油として（a）本発明のワイドカット基油、（b）PAO合成基油および（c）通常の石油誘導基油を用いた。添加剤パッケージは、API品質要求（SH/CD）、およびまた通常の基油についてのILSAC GFI認可を満たすように処方された通常のマルチグレード自動車およびディーゼルエンジンのクランクケース潤滑油のための専用パッケージであった。表3のデータに示されるように、本発明のワイドカット潤滑油基油における非常に広い沸点範囲および重質の高沸点パラフィンの存在にもかかわらず、本発明の基油を用いて配合された潤滑油の低温特性は、通常の潤滑油のそれより優れたものである。さらに、本発明の基油から配合された油は、他の二つの油のいずれよりも高い粘度指数を示し、また通常油に比べて遜色のない揮発性を示した。

【0022】

【表3】

	石油系油	合成油 (PAO)	ワイドカット油
基油性状			
動粘度(40℃)、cSt	5.08	5.77	5.23
動粘度(100℃)、cSt	24.49	30.13	24.89
粘度指数	106	137	148
SUS粘度	147	155	128
流動点、℃	-15	<-54	-14
NOACK揮発性、重量%	15.4	7	14.3
配合乗用車用モーター油の性状			
ブルックフィールド粘度(-40℃)、cP	固体	15570	17610
配合乗用車用モーター油の性状			
CCS粘度(-20℃)	3200	790	1260
CCS粘度(-25℃)	4400	2100	2400

【0023】

石油から誘導された通常のループオイル留分とさらに比較すると、下記表4には、本発明のワイドカット基油の沸点範囲（SUS粘度128を有する）が、130N、すなわち130ニュートラル（SUS粘度130）の通常のループオイル基油と比較される。表4に示されるように、通常の130Nの沸点範囲は、本発明のワイドカットループオイル基油より実質的に狭い。さらに、ワイドカット基油には、1050°Fを超えて沸騰する留分が約10重量%含まれ、一方通常の130Nには全く含まれない。

【0024】

【表4】

GCD分留		
重量%留分	沸点、°F	
	130N油	ワイドカット油
IBP		700
5	685	750
50	790	820
95	882	1050
FBP		

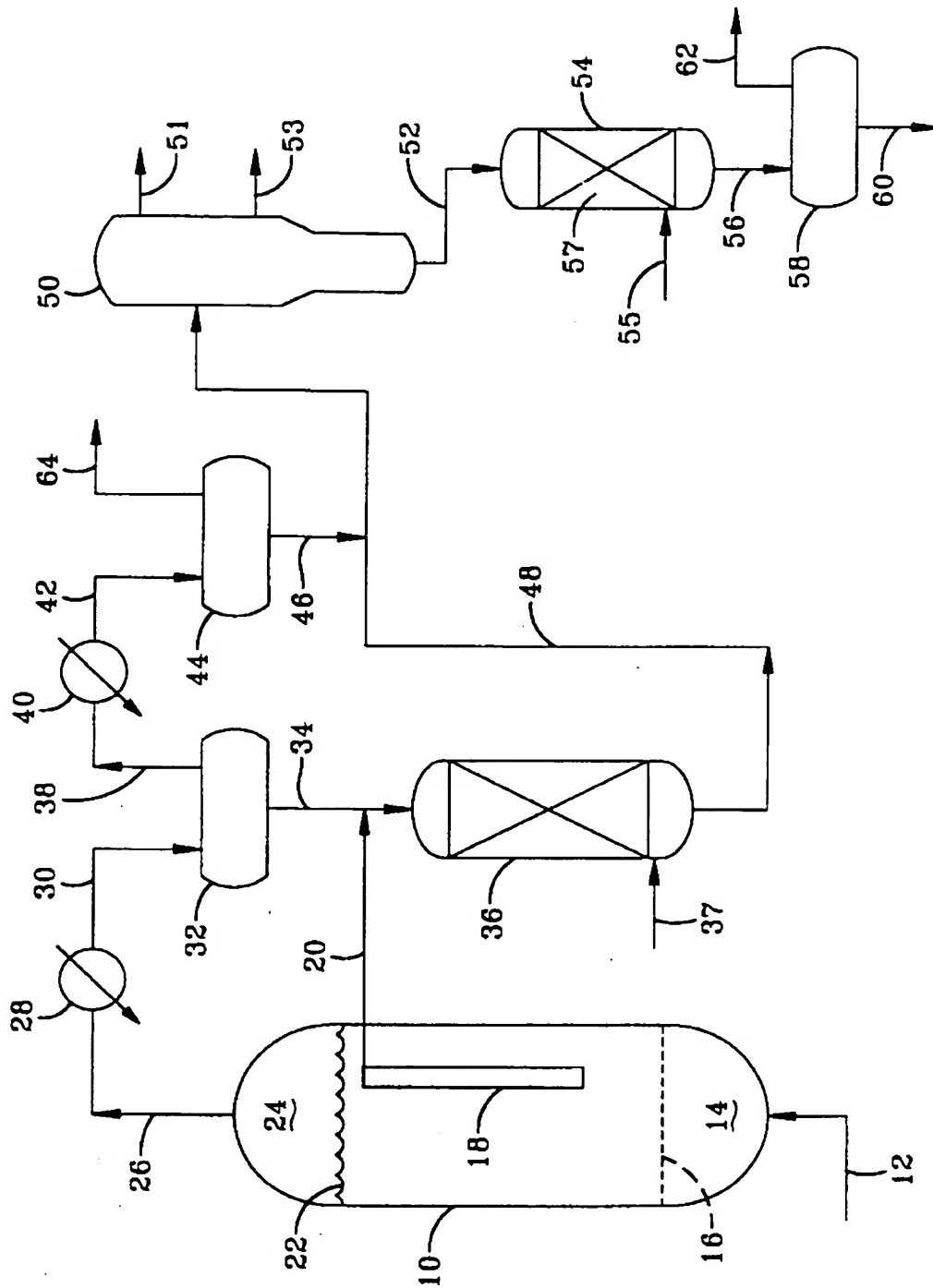
【0025】

本発明を実施する際には、種々の他の実施形態および変更形態は、上記した本発明の範囲および精神から逸脱することなく、当業者に自明であろうしまた当業者により容易に実施可能であろうと理解される。したがって、本明細書に添付される請求の範囲は、上述された正確な内容に限定されるものではなく、むしろこれら請求は、本発明が関連する分野の当業者によりそれらの等価物として扱われるすべての特徴および実施形態を含めて、本発明に帰属する特許を受けることができる新規性の特徴をすべて包含するものとみなされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明のプロセスの簡単な流れ概略図である。

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/18948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10G65/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	US 5 882 505 A (IACCINO LARRY L ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) claims 1,2 column 1, line 14 - line 23 column 3, line 22 - line 47	1,4,5,8, 12
A	EP 0 668 342 A (SHELL INT RESEARCH) 23 August 1995 (1995-08-23) claims 1,3,29 page 4, line 20 - line 30 page 6, line 12 - page 7, line 33 page 9, line 49 - line 50	1-4,8,9, 12
A	US 4 599 162 A (YEN JEFFREY H) 8 July 1986 (1986-07-08)	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "C" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 December 1999		Date of mailing of the international search report 23/12/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 6018 Patentstr. 2 NL-2260 HW Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Te. 31 851 000 NL Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer De Herdt, O

Form PCT/ISA 19 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/18948

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5882505 A	16-03-1999	NONE	
EP 0668342 A	23-08-1995	CA 2141925 A DE 69511130 D JP 7228876 A	09-08-1995 09-09-1999 29-08-1995
US 4599162 A	08-07-1986	NONE	

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
C 1 0 N	30:08 40:25 70:00	C 1 0 N	30:08 40:25 70:00
(72)発明者	リャン, ダニエル, フランシス アメリカ合衆国, ルイジアナ州 70820, バトン ルージュ, ガブリエル オークス ドライブ 6211		
(72)発明者	ペローヴィッツ, ボウル, ジョセフ アメリカ合衆国, ニュージャージー州 08826, グレン ガードナー, ニコル テ ラス 4		
(72)発明者	ハビーブ, ジャコブ, ジョセフ アメリカ合衆国, ニュージャージー州 07090, ウェストフィールド, イースト デュドリー アベニュー 102		
F ターム(参考)	4H029 CA00 DA00 DA01 DA11 DA13 DA14 4H104 BA02A JA01 LA01 LA04 PA41		